

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

10 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
11 DE 27 23 625 C 2

51 Int. Cl. 3:  
B32 B 27/36  
A 63 B 41/10  
B 32 B 1/00

21 Aktenzeichen: P 27 23 625.5-43  
22 Anmeldetag: 25. 5. 77  
23 Offenlegungstag: 8. 12. 77  
25 Veröffentlichungstag: 5. 8. 82

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität: 32 33 31  
25.05.76 FR 7615728 22.12.76 FR 7638846

77 Erfinder:  
Delacoste, Claude, Paris, FR

73 Patentinhaber:  
Delacoste & Cie S.A., Paris, FR

53 Entgegenhaltungen:  
DE-GM 69 18 355  
FR 23 60 324  
US 34 75 027  
US 28 87 303

74 Vertreter:  
Glawe, R., Dipl.-Ing., Dr.-Ing., 8000 München; Delfs, K.,  
Dipl.-Ing., 2000 Hamburg; Moll, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,  
8000 München; Mangdehl, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anw., 2000 Hamburg

84 Ball aus thermoplastischem Material sowie Verfahren zu seiner Herstellung

DE 27 23 625 C 2

Fig.1

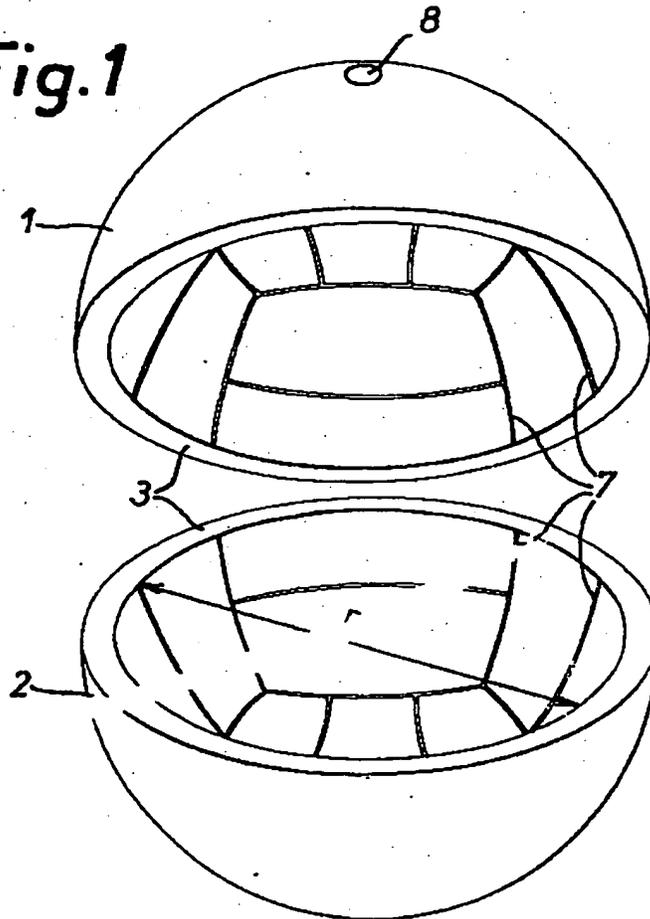
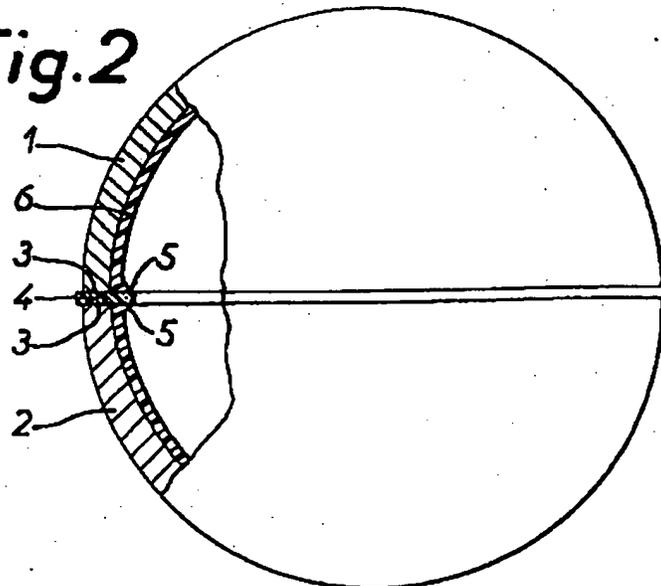


Fig.2



## Patentansprüche:

1. Ball aus thermoplastischem Material, bestehend aus mindestens zwei im Schleudergußverfahren hergestellten und vollständig miteinander verbundenen Schichten aus zwei voneinander verschiedenen thermoplastischen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht aus einem Polyester oder einem Polyester-Polyäther besteht und die äußere Schicht aus einem PVC-Plastisol besteht, das aus einem in einer Emulsion polymerisierten PVC mit einem K-Wert zwischen 65 und 75 und aus einem primären Weichmacher hergestellt ist, mit einem Verhältnis von 65 bis 85 Teilen Weichmacher auf 100 Teile PVC.

2. Ball nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher aus der folgenden Verbindungsgruppe ausgewählt ist: Di-isodecylphthalat, Di-tridecylphthalat sowie Phthalate von linearen C<sub>7</sub> bis C<sub>11</sub>- und C<sub>9</sub> bis C<sub>11</sub>-oxo Alkoholen.

3. Ball nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Plastisol ein Stabilisierungsmittel aufweist, das aus der folgenden Verbindungsgruppe ausgewählt ist: epoxydiertes Sojaöl, organische Zinnverbindungen und organische Phosphate.

4. Ball nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Plastisol 5 bis 15 Gew.-% Glaspulver oder Glaskügelchen aufweist, die durch bestimmte Netzmittel für das PVC behandelt sind und eine variable Dichte zwischen etwa 2,4 und 2,95 und Abmessungen zwischen 5 und 50 Mikron aufweisen.

5. Ball nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Plastisol 0,2 bis 1 Gew.-% des 1,1-Azobisformamid als Treibmittel enthält.

6. Ball nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Plastisol als Zerfallspromoter ein Salz des Zinks, des Cadmiums oder des Zinns

enthält.

7. Ball nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenschicht aus einem der Polyester-Elastomeren hergestellt ist, die als Blockpolymere aus Polythephtalsäureestern und Polyalkylenglykolen mit Molekulargewichten bis zu 25 000 aufgebaut werden, wobei das Elastomere eine Reißfestigkeit in der Größenordnung von 400 kg/cm<sup>2</sup>, eine Reißlänge zwischen 500 und 800% sowie ein spezifisches Gewicht zwischen 1,17 und 1,22 aufweist.

8. Verfahren zur Herstellung eines Balls aus mindestens zwei im Schleudergußverfahren hergestellten Schichten aus thermoplastischem Material, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei eine kugelförmige Form aus zwei komplementären Teilen: eine Planetenbewegung ausführt, bei der die thermoplastischen Materialien der verschiedenen Schichten des Balls von der Außenschicht bis zur Innenschicht verschmolzen werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des Materials für die Innenschicht nach dem Öffnen der Form bei einer Temperatur erfolgt, bei der die Verschmelzung des Materials nicht abgeschlossen ist, das die vorhergehende Schicht oder die vorhergehenden Schichten bildet, so daß diese Schicht oder diese Schichten in der Höhe der Verbindung der zwei komplementären Teile der Form abreißen sind.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Reißen der Außenschicht in der Verbindungsebene durch eine Buchse aus inertem Material unterstützt wird, die zwischen die zwei komplementären Teile der Form eingesetzt ist und ins Innere der Form ragt, und daß die Buchse nach dem Öffnen der Form am Ende des ersten Hitzehärtungsvorgangs abreißen ist.

Die Erfindung betrifft einen Ball aus thermoplastischem Material, bestehend aus zwei im Schleudergußverfahren hergestellten und vollständig miteinander verbundenen Schichten aus zwei voneinander verschiedenen thermoplastischen Polymeren sowie ein Verfahren zur Herstellung des Balls, der insbesondere für Sportzwecke gedacht ist.

Bälle, insbesondere Bälle für sportliche Wettkämpfe, sollen bestimmte Bedingungen erfüllen, und zwar hinsichtlich des Gewichts, der Abmessungen, des Rückpralls, der Reißfestigkeit, des Temperaturverhaltens usw.

Die Entwicklung im Sport hat zur Untersuchung synthetischer Ausgangsmaterialien für Bälle geführt, deren Preis geringer ist als bei Verwendung von Leder, das bisher als übliches Ausgangsmaterial verwendet worden ist; dabei sollen diese neuen synthetischen Ausgangsmaterialien den Bällen Eigenschaften verleihen, die sich möglichst nahe denen eines Lederballes annähern sollen.

Zunächst wurden derartige Sportbälle durch Schleuderguß mit den üblichen Bedingungen aus thermoplastischen Materialien hergestellt, die entweder in dem vorhandenen Zustand verwendet oder vernetzt wurden

oder noch während der Herstellung des Balls zur Vernetzung geeignet waren.

In einem benachbarten Gebiet wurden ebenfalls Materialien auf der Basis von Vinylchlorid verwendet, und zwar entweder in Gestalt von Teigen oder Plastisolen oder in Gestalt von trockenem Staub oder Pulver.

Gegebenenfalls wurden Hilfsmittel in die Kunststoffmaterialien eingebaut, um insbesondere die Elastizität der Bälle zu modifizieren, um einen bestimmten natürlichen Rückprall zu erhalten.

Es ist ein Ball bekannt, der aus mindestens zwei im Schleudergußverfahren hergestellten und vollständig miteinander verbundenen Schichten besteht (DE-GM 69 18 355). Dabeo soll die äußere Schicht ein elastischer Kunststoff sein und die innere Schicht soll aus einem Schaumstoff bestehen, ohne daß nähere Angaben über die spezielle Zusammensetzung der verwendbaren Kunststoffe gemacht werden.

Aus der US-PS 26 87 303 ist ein mehrschichtiger Ball bekannt, dessen Einzelschichten, ausgenommen im Bereich der Verschnürung, ebenfalls miteinander verbunden sind. Die Verbindung geschieht in der Weise, daß vulkanisierbare, d. h. polymerisierbare Kunststoffe,

nacheinander auf eine als Innenschicht dienende Blase aufgebracht werden. Die Schichten werden in einer gesonderten Form unter Aufblasen der innersten Schicht und durch Hitzeeinwirkung verbunden. Wenn auch allgemein die Verwendbarkeit von thermoplastischen Kunststoffen erwähnt ist, so ergibt sich jedoch infolge des Herstellungsverfahrens eine Verbindung unter den einzelnen Schichten, die zu wünschen läßt.

Die FR-PS 23 60 324 betrifft einen Ball, bei dem lediglich die äußere Umhüllung im Schleudergußverfahren hergestellt ist, während die Innenhülle eine übliche Blase aus Kunststoff oder Kautschuk ist.

Auch der in der US-PS 34 75 027 beschriebene Ball wird in der Weise hergestellt, daß auf eine vorgeformte Blase nachträglich eine Beschichtung, beispielsweise durch Eintauchen der Blase in eine Kunststofflösung und anschließende Härtung in einer Form aufgebracht wird.

Die bisher erzielten Resultate hatten bereits zu einer kommerziellen Herstellung von Bällen aus thermoplastischem Material geführt, jedoch wurde in keinem Fall das exakte Gegenstück eines Lederballs in perfekter Weise realisiert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Ball bereitzustellen, der sämtliche, von Lederbällen her bekannte günstige Eigenschaften aufweist, insbesondere bezüglich der Berührungsempfindung, der Haltbarkeit bei Kälte, der Reißfestigkeit, der Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit, gegen Deformationen und gegen Abrieb sowie das Verhalten bei niedrigen Außentemperaturen.

Die Auswahl neuer Ausgangsmaterialien mit den gewünschten Eigenschaften sollte zunächst den Temperaturbereich berücksichtigen, in dem der Sport ausgeführt wird. Die Grenzen dieses Temperaturbereichs wurden auf etwa  $-15^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-30^{\circ}\text{C}$  festgelegt, die den Temperaturen während der Jahreszeiten entsprechen, während denen die Ausführung der jeweiligen Sportart möglich ist. Während den übrigen Zeiten werden die Wettkämpfe außerhalb dieser Temperaturgrenzen nicht ausgeführt. Es ist jedoch nicht annehmbar, daß ein Produkt bei einer Temperatur unterhalb  $0^{\circ}\text{C}$  merklich erhärtet.

Unter anderem sollten jedoch der Rückprall eines Wettkampfballs (Fußball, Rugby-, Basket-, Volleyball) sowie die genau definierten Abmessungen und das Gewicht in dem oben erwähnten Temperaturbereich, während dem der Wettkampf möglich ist, konstant bleiben; tatsächlich ist Leder im Prinzip unempfindlich gegen Temperaturänderungen. So soll beispielsweise ein Fußball bis auf 65% der Ausgangshöhe zurückspringen.

Ein Ball, der während der unterschiedlichen Jahreszeit verwendet werden soll, soll außerdem eine bestimmte Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit aufweisen. Der Ball soll nicht deformierbar sein, insbesondere handelt es sich dabei um einen Fußball, der erheblichen Gewaltanwendungen unterworfen ist (Schlag, Stoß usw.).

Die Außenschicht soll eine Abriebfestigkeit aufweisen, so daß der Ball auf Sandboden oder in einer Halle verwendet werden kann, insbesondere als Handball, als Volleyball usw.

In der Praxis kann zwar darauf verzichtet werden, daß ein Spielball für Kinder alle diese Eigenschaften aufweist, aber die durch die Wahl der passenden Materialien offerierten Möglichkeiten gestatten eine wesentliche Qualitätsverbesserung bei derartigen

Bällen.

Es wurde gefunden, daß die Eigenschaften hinsichtlich der Reißfestigkeit und der Haltbarkeit nicht in zufriedenstellender Weise erhalten werden können, wenn die gegenwärtig im Handel erhältlichen Produkte in Gestalt einer einzigen Schicht verwendet werden. Dagegen ist es bei der Herstellung des Balls mit Hilfe mindestens zweier Materialschichten aus thermoplastischem Material mit bestimmten Eigenschaften möglich, die gewünschten Charakteristika zu erhalten und gleichzeitig als Untersuchungsergebnis eine zufriedenstellende Berührungsempfindung, die an Leder erinnert, zu erzielen.

Der erfindungsgemäße Ball der eingangs näher beschriebenen Art ist dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht aus einem Polyester oder einem Polyester-Polyether besteht und die äußere Schicht aus einem PVC-Plastisol besteht, das aus einem in einer Emulsion polymerisierten PVC mit einem K-Wert zwischen 65 und 75 und aus einem primären Weichmacher hergestellt ist, mit einem Verhältnis von 65 bis 85 Teilen Weichmacher auf 100 Teile PVC.

Durch sinnvolles Kombinieren der Eigenschaften der Schichten und durch Variieren ihrer Gewichte ist es möglich, einen Ball für Sportzwecke (Fußball, Rugby-, Volley- oder Handball usw.) herzustellen, der hinsichtlich der untersuchten Ergebnisse alle die verschiedenen physikalischen und mechanischen Eigenschaften aufweist, insbesondere hinsichtlich der Berührungsempfindlichkeit, der Haltbarkeit bei Kälte, der Reißfestigkeit, der Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit, gegen Deformationen und gegen Abrieb usw.

Der Anteil des Polyvinylchlorids im Plastisol hängt von den Eigenschaften des Balles ab, die erreicht werden wollen: Reißfestigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Kälte usw.

Der für das Plastisol geeignetste Weichmacher ist untersucht worden. Das 2-Ethyl-hexyl-phthalat, das manchmal auch Dioctyl-phthalat (DOP) genannt wird, ist sehr flüchtig, was durch Versuche in einer Trockenkammer mit heißer Luft bestätigt wurde. Die Versuche mit polymeren Weichmachern aus der Gruppe der Polyester haben gezeigt, daß Gemische mit sehr guten Alterungseigenschaften erhalten werden, jedoch ist die Haltbarkeit bei niedrigen Temperaturen unterhalb  $0^{\circ}\text{C}$ , wie durch das Clash-Berg-Verfahren nachgewiesen wurde, nicht ausreichend. Im übrigen werden die Eigenschaften beim Rückprall ebenso verändert wie die Verarbeitungseigenschaften. Beispielsweise ist die Gelierung sehr problematisch.

Dagegen werden ausgezeichnete Ergebnisse erhalten, wenn man als Weichmacher eine Verbindung verwendet, die aus der folgenden Gruppe ausgewählt ist: Di-isodecylphthalat (DIDP), die Di-tridecylphthalat (DTDP), Phthalate von linearen  $\text{C}_7$  bis  $\text{C}_{11}$ - und  $\text{C}_9$  bis  $\text{C}_{11}$ -oxo-Alkoholen.

Die Laborversuche sind ausgeführt worden mit einem Gemisch von 100 Teilen suspendiertem PVC mit einem K-Wert von 70 sowie von 40 bis 60 Teilen Weichmacher, bestehend unter anderem aus bestimmten Stabilisierungsreagenzien, wie epoxydiertes Sojaöl, organische Zinnverbindungen und organische Phosphite, die eine Umwandlung des Materials bei einer Temperatur gestatten, die für PVC relativ hoch ist, beispielsweise  $200^{\circ}\text{C}$  bis  $210^{\circ}\text{C}$ .

Die erhaltenen Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle dargestellt:

Eigenschaft	Methode	Einheiten	per	DOP	DL 911 P	DIDP	DL 911 P	DTDP
Dehnungsmodul bei 100%	BSI/2782	kgf/cm <sup>2</sup>	50	120	125	140	140	160
	301 D	Nm/m <sup>2</sup>	50	11,8	12,3	13,7	13,2	15,7
Wirksamkeit Zahl BS Dehnungsgrad	BSI/2782		40	23	19	12	12	6
	307 A (2)		50	34	33	19	20	10
			60	46	46	32	32	14
Shorehärte A	ASTM D 1076 61	Shore A	40	89	91	92	92	97
			50	79	82	84	84	95
			60	73	75	76	77	93
Eigenschaften bei niedriger Temperatur Tf Clash Berg	ASTM 1043 69	°C	50	-25	-30	-20	-35	-20
Elastizität bei niedriger Temperatur	BSI/2782		50	-14	-20	-12	-22	-12
Id nach 7 Tagen bei 100°C	104 B	°C	50	-5	-14	-6	-21	-10
Flüchtigkeit; Verlust nach 7 Tagen		Gewichts- verlust	50	6,2	2,2	2,5	1,1	0,9
			50			2,9	1,7	1,7
			50				4,5	5,7
			50					

ASTM = American Society of Testing Materials.

BSI = British Standard Institution.

per = pour cent parties de résine PVC.

Es wird außerdem eine Verringerung der Deformation des Balles beobachtet, wenn der Außenschicht aus Plastisol Mittel beigegeben werden, die insbesondere kleine Glaskügelchen aufweisen, die durch ein besonderes Netzmittel behandelt worden sind, um die Verbindung zwischen diesen Glaskügelchen und dem PVC herzustellen. Diese Glaskügelchen können hohl oder voll sein und weisen eine variable Dichte zwischen 2,4 und 2,95 auf; die Abmessungen der verwendeten Glaskügelchen sind zwischen 5 und 50 Mikron.

Die Behandlung dieser Glaskügelchen erfolgt in bekannter Weise. Es werden die vorbehandelten Kügelchen verwendet; jedoch ist es möglich, die nicht behandelten Glaskügelchen zu verwenden und dem Gemisch aus PVC und Weichmacher das Netzmittel unmittelbar hinzuzufügen, worauf dann die kleinen Kügelchen hinzugefügt werden.

Nicht nur die Kügelchen üben einen vorteilhaften Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften des Gemisches aus, sondern sie gestatten auch eine genaue Einregulierung der Dichte des Gemisches in Abhängigkeit der hinzugefügten Menge an Kügelchen.

Bei Verwendung einer Korngröße von mehr als 44 Mikron führt eine Veränderung der Menge der Kügelchen, beispielsweise bei einer Veränderung des Prozentsatzes von 5 bis 15 Gewichtsprozent gegenüber dem Plastisol, zu einer Verringerung der Reißlänge und einer Erhöhung der Druckfestigkeit des Gemisches, des Elastizitätsmoduls, der Abriebfestigkeit, der Oberflächenhaltbarkeit und der Steifigkeit, die zu einer schwächeren Deformation der Außenschicht führt, bei gleichzeitiger geringfügiger Erhöhung der Zugfestigkeit. Der Zustand der Oberfläche des Balls wird verbessert, ebenso wie seine Wasserempfindlichkeit. Bei der Herstellung wird die Ausformung wesentlich erleichtert.

Bei einem Kinderball, wo die Eigenschaften sowie das Gewicht keine wesentliche Rolle spielen, werden Hohlkügelchen mit einer geringen Dichte (0,3 bis 0,6) verwendet. Der Ball, dessen Dichte verringert ist, weist daher einen höheren Rückprall auf.

Als Netzmittel werden Titanate oder Silane verwendet. Diese Silane werden durch die folgende allgemeine Formel gekennzeichnet:



wobei

- R = eine Alkylgruppe,
- R' = eine organo-funktionelle Gruppe, die im allgemeinen durch eine kurze Alkylkette mit dem Siliziumatom verbunden ist und mit dem organischen Polymer reagieren kann,
- OR = hydrolysierbare Gruppe und
- R = vorzugsweise ein Methyl- oder ein Ethyl-Radikal.

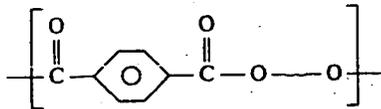
Die Verbindung zwischen dem Silizium und dem Kohlenstoffatom der organo-funktionellen Gruppe R' verleiht dieser eine gute Stabilität gegen Hydrolyse. R' kann eine Vinyl-, Methacryl-, Epoxy-, Mercaptan- oder Amin-Gruppe sein.

Als bevorzugte Beispiele für Silane können Silane aus der folgenden Verbindungsgruppe angeführt werden: Vinyl-triethoxysilan, Vinyl-trimethoxysilan, Vinyl-tri(beta-methoxy-thoxy)-silan, Gamma-amino-propyl-triethoxy-silan, Gamma-methacryloxypropyl-trimethoxysilan, Beta-(3,4-epoxycyclohexyl)-ethyl-trimethoxy-silan, Gamma-glycidoxypropyl-trimethoxy-silan, Vinyl-triacetoxy-silan, Gamma-mercaptopropyl-trimethoxy-silan, N-beta-(amino-ethyl)-gamma-aminopropyl-trimethoxy-silan, Gamma-chloropropyl-trimethoxy-silan

und N-(beta-ethylen-diaminoethyl)-gamma-aminopropyl-trimethoxy-silan.

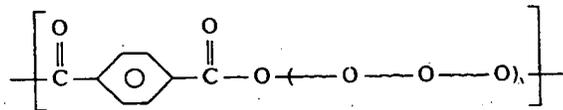
Eine Modifikation der Struktur dieser Außenschicht kann außerdem durch Zugabe chemischer Reagenzien erreicht werden, wie Treibmittel, die zu einer Veränderung des Aussehens und der Dämpfung des Rückpralls führen.

Das Azo-Dicarbonamid ist vorhanden in Gestalt eines feinen orange-gelben Pulvers; bei Verwendung verfällt es vollständig in ein nicht geflecktes, cremefarbiges Produkt. Der Vorteil dieses Treibmittels besteht darin, daß es geruchlos und nicht toxisch ist und zu keinerlei Flecken führt. Es wird in Mengen zwischen 0,2



(I)

oder einem festen Segment mit einer erhöhten Erweichungstemperatur (155°C) und mit einem amorphen Block-Polyester der Formel (II):



(II)

oder einem weichen Segment, dessen Glasübergangspunkt  $T_g$  -55°C beträgt.

Dieses Polymer, dessen Glasübergangspunkt  $T_g$  sehr niedrig ist, und zwar niedriger als -50°C, zeichnet sich aus durch eine stark erhöhte Reißfestigkeit in der Größenordnung von 400 kg/cm<sup>2</sup> mit einer stark erhöhten Reißlänge, die in Abhängigkeit von der Art des Polymers zwischen 500 und 800% schwankt. Die nach der Kompressio geänderte Deformation ist sehr schwach. Das spezifische Gewicht beträgt zwischen 1,17 und 1,22 und gestattet die Verwendung als Material für die Innenschicht des Balles.

Dieses thermoplastische, polymere Material ist außerdem wegen seiner Reißfestigkeit, seiner Stoßfestigkeit und wegen seiner Festigkeit gegen Ermüdung bei Biegung geeignet. Sein Anwendungsbereich ist zwischen -50 und +150°C. Es erfüllt daher die weiter oben angegebenen notwendigen Bedingungen in zufriedenstellender Weise als die Polyester der Polyurethane.

Sein feststellbarer Festigkeitsmodul variiert sehr wenig: während für thermoplastisches Polyurethan der Shorehärte 91A dieser Modul in der Größenordnung von 100 bis 400 kg/cm<sup>2</sup> bei Temperaturen von 27 bis 18°C beträgt, ist er für den zuvor beschriebenen Polyester mit der Shorehärte 92A in der Größenordnung von 140 bis 210 kg/cm<sup>2</sup> bei einer Temperatur von -18°C. Die Alterungseigenschaften dieses Produkts sind im übrigen ausgezeichnet.

Die Materialien vom Typ der Polyester-Elastomeren können ebenfalls modifiziert werden, um eine Schlagfestigkeit zu erhalten, die bestimmt wird in Abhängigkeit von den gewünschten Rückpralleigenschaften. Diese Eigenschaften können beeinflusst werden durch die Zugabe der Copolymere des Vinylethylacetats, wobei die erhaltenen Eigenschaften in Abhängigkeit nicht nur des Anteils des Vinylacetats, sondern auch des Schmelzpunktes veränderbar sind. Die Zugabe von PVC, von SbS, von TPR oder von Polyethylen gestattet es, eine Produktskala von fertigen Produkten mit sehr

und 1 Gewichtsprozent in Abhängigkeit von der gewünschten Dichte hinzugefügt; es können Mittel zur Herbeiführung des Zerfalls verwendet werden, um eine regelmäßige Zellbildung zu erhalten (Salze des Zink, des Kadmium und des Zinn).

Die Innenschicht kann vorzugsweise gebildet werden durch ein Polyester-Polyether-Harz, wie das Sortiment von Polyester-Elastomeren, die als Blockpolymere aus Polyterephthalsäureester und Polyalkylenglykolen mit Molekulargewichten bis zu 25 000 aufgebaut werden. Bevorzugt wird ein Masse-Copolymerisat mit einem aromatischen Kristallinen Blockpolyester der Formel (I):

verschiedenen Eigenschaften zu erhalten.

Bei Verwendung des Polyester-Elastomers oder von dieses enthaltenden Gemischen oder ähnlichen Substanzen, kann Feuchtigkeit in dem Harz zur Bildung von Blasen führen sowie zu einer rauhen Innenfläche. Zu diesem Zweck wird das Polymer nach einem aus dem Bulletin »fluage et mise en service« (Bulletin A 87 313) der Firma du Pont de Nemours bekannten Verfahren getrocknet.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Balls wird in vorteilhafter Weise die Schleudergußtechnik angewandt.

Bei dem Verfahren zur Herstellung eines Balls aus mindestens zwei im Schleudergußverfahren hergestellten Schichten aus thermoplastischem Material führt eine kugelförmige Form aus zwei komplementären Teilen eine Planetenbewegung aus, bei der die thermoplastischen Materialien der verschiedenen Schichten des Balls von der Außenschicht bis zur Innenschicht verschmolzen werden. Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des Materials für die Innenschicht nach dem Öffnen der Form bei einer Temperatur erfolgt, bei der die Verschmelzung des Materials, das die vorhergehende oder die vorhergehenden Schichten bildet, noch nicht abgeschlossen ist, so daß diese Schicht oder diese Schichten in der Höhe der Verbindung der zwei komplementären Teile der Form reißen kann bzw. können.

Zu diesem Zweck sind die aufeinanderfolgenden Schichten gleichmäßig verteilt und untereinander perfekt miteinander verklebt.

Die Form ist vorzugsweise als Gußform aus Aluminium ausgebildet, deren zwei komplementäre Teile ohne Spiel auf einer ebenen Verbindungsfläche miteinander verbunden sind; jedoch kann eine Form verwendet werden, deren zwei komplementäre Teile derart geschnittene Kanten aufweisen, daß die beiden Teile ineinander passen.

Ein anderes erfindungsgemäßes Merkmal des Verfah-

rens besteht darin, den erwähnten Reißvorgang der Außenschicht in der Verbindungsebene durch eine Buchse aus inertem Material, beispielsweise einem Fluorkohlenstoff-Harz zu unterstützen, die zwischen die zwei komplementären Teile der Form eingesetzt ist und die ins Forminnere ragt, wobei die Buchse derart ausgebildet ist, daß sie nach dem Öffnen der Form am Ende des ersten Hitzehärtungsvorganges abgerissen werden kann, falls der herzustellende Ball zwei Schichten aufweisen soll.

Diese Buchse bleibt dabei frei, zumal wenn die Form aus zwei Teilen aufgebaut ist, die ineinander greifen.

Im folgenden wird die Erfindung mit bezug auf die anliegende Zeichnung näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 eine geöffnete Form zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Balles und

Fig. 2 eine teilweise geschnittene Seitenansicht der Form.

Die dargestellte Form ist eine Gußform aus Aluminium mit zwei halbkugelförmigen Teilen 1 und 2, die in einer Verbindungsebene 3 miteinander verbunden sind. Der Durchmesser  $D$  entspricht dem Durchmesser des aufgeblasenen Balles. Eine nicht dargestellte, bekannte Kühlvorrichtung ist vorgesehen, um eine Kühlung der Form während der Drehbewegung zu ermöglichen.

Diese Form befindet sich in einem Ofen, in dem sie, veranlaßt durch einen nicht dargestellte Vorrichtung, eine Planetendrehbewegung ausführt. Zu diesem Zweck kann der Ofen einen Tragarm auf einer Scheibe aufweisen, der mit der Form verbunden ist und eine Drehbewegung um zwei zueinander senkrechte Achsen ausführt.

Die Ofentemperatur kann etwa 350°C erreichen.

Bevor sich die Außenschicht des Balles aus zwei Schichten bilden kann, wird thermoplastisches Material in die Form eingeführt und folgt einer Planetenbewegung derart, um eine regelmäßige Schicht des erwähnten Materials auf der gesamten Innenfläche der Form zu bilden.

Bevor die Verschmelzung des Materials noch nicht abgeschlossen ist, d. h. bei etwa 120°C, wenn es sich um ein Plastisol des PVC handelt, wird die Form aus dem Ofen herausgezogen und sofort ohne Köhlen geöffnet, um ein Reißen der Haut aus dem Material herbeizuführen, die in Höhe der Verbindungsebene auf dem ganzen äußeren Umfang der Form angeordnet ist. Dieser Vorgang wird erleichtert durch den Überdruck, der in

der Form herrscht.

In bestimmten Fällen kann dieser Reißvorgang auch durch eine Buchse 4 aus inertem Material, beispielsweise Teflon, unterstützt werden, die in der Verbindungsebene 3 angeordnet ist, deren Dicke etwa 1 mm beträgt und deren Innendurchmesser um einige Millimeter (10 mm beispielsweise) geringer ist als der der Form. Diese Buchse 4 bildet eine Lippe, mit der die Kuppe 5 der thermoplastischen Außenschicht 6 verbunden ist, die dadurch gemäß Fig. 2 unterbrochen ist.

Bei geöffneter Form wird dann gegebenenfalls die Buchse herausgenommen und dann thermoplastisches Material eingeleitet, so daß die Innenschicht des Balles ausgebildet werden kann.

Die Anordnung wird dann einem zweiten thermischen Zyklus unterworfen, um das die Innenschicht bildende Material zu verschmelzen, es gleichmäßig zu verteilen und um eine perfekte Verbindung mit der ersten Schicht zu erhalten, die dadurch in Höhe der Verbindungsebene verschweißt wird und die Verschmelzung fortsetzt, bis die optimalen mechanischen Eigenschaften erreicht sind.

Wenn die zwei aufeinanderfolgenden Häute gleichförmig verteilt und miteinander perfekt verklebt sind, wird die Form gekühlt und das Werkstück aus der Form herausgenommen.

Die Wahl der Materialien für die eine oder die andere Schicht kann in großen Grenzen variiert werden, und ein drittes Material kann verwendet werden, um die Verklebung der zwei Schichten zu verbessern, und selbst eine komplementäre Schicht könnte durch das gleiche Mittel gegebenenfalls vorgesehen werden, um die endgültigen Eigenschaften des Balles zu ergänzen.

Die zwei Formteile weisen in bekannter Weise Gravuren 7, um die Außenfläche des Balles in geeigneter Weise auszubilden, ein Ventil 8 usw. auf.

#### Beispiel

Es wird ein Fußball durch Schleuderguß hergestellt unter Verwendung eines Plastisols des PVC mit einer niedrigen Shorehärte A mit dem Wert 60 für die Außenschicht und eines thermoplastischen Polyesters mit einem Elastizitätsmodul bei 100% von 100 kg/cm<sup>2</sup>, mit einer Reißfestigkeit von 400 kg/cm<sup>2</sup> und mit einer Shorehärte D mit dem Wert 50 für die Innenschicht, die als Schutzhülle dient und einem Innendruck in der Größenordnung von 600 bis 700 g/cm<sup>2</sup> widersteht, ohne sich zu deformieren.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

**DE 2723625**

**4/9/1**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001847860

WPI Acc No: 1977-68879Y/197739

**Two layer thermoplastic balls with leather characteristics - are e.g. of PVC outer layer and polyester inner layer**

Patent Assignee: DELACOSTE & CIE (DELA.)

Number of Countries: 004 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

BE 854951 A 19770916 197739 B

DE 2723625 A 19771208 197750

FR 2352649 A 19780127 197811

FR 2375017 A 19780825 197839

US 4154789 A 19790515 197922

DE 2723625 C 19820805 198232

Priority Applications (No Type Date): FR 7638646 A 19761222; FR 7615728 A 19760525

Abstract (Basic): BE 854951 A

Hollow play balls or thermoplastic material are made of  $\geq 2$  different layers adhering closely together, whereby the external layer is of a polyamide, thermoplastic elastomer, (PVC) plastisol, or polyurethane and the internal layer is of a thermoplastic elastomer, polyurethane, polyester or polyether-polyester.

Pref. the external layer is of a plastisol made with emulsion PVC with a K-value of 65-75 and 65-85 pts. primary plasticizer per 100 pts. PVC. Suitable plasticisers are e.g. diisodecyl phthalate, di-tridecylphthalate and phthalates of linear 7-11C and 9-11C oxo alcohols. The plastisol may also contain stabilisers such as epoxidised soya oil, organotin cpds. and organic phosphites, and opt. 5-15 wt % glass microspheres with a density of 2.4-2.95 and a size of 5-50 microns, treated with a PVC-specific sizing agent such as a titanate or a silane  $R_1Si(OR)_3$  in which R = alkyl and  $R_1$  = vinyl, methacrylic, epoxide, mercaptan or amine gp. The plastisol may also contain 0.2-1 wt % 1,1-azobisformamide as blowing agent.

The balls have the same weight, rebound, resilience etc as leather balls and these characteristics are retained at temps. of -15 to +30 degrees C. The process can be used for making footballs, rugby balls, basket balls, volley balls, etc. esp. by rotational moulding.

Title Terms: TWO; LAYER; THERMOPLASTIC; BALL; LEATHER; CHARACTERISTIC; PVC;

OUTER; LAYER; POLYESTER; INNER; LAYER

Derwent Class: A14; A23; A25; A86; P36

International Patent Class (Additional): A63B-041/10; B29C-005/04;  
B29D-009/00; B29D-031/00; B32B-001/00; B32B-027/36

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-F01

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 010 029 030 032 034 035 038 04- 041 046 047 055 056 061 062 063 066  
067 07& 075 08& 08- 09& 10- 117 122 141 143 144 147 15- 150 151 154  
155 163 165 166 17& 226 228 229 265 27& 272 273 292 301 303 308 311  
315 329 330 336 337 342 379 39& 397 42- 443 448 456 476 477 491 504  
546 551 560 561 562 567 568 573 575 580 582 583 589 597 600 604 608  
654 663 688 720 723 725